

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294773

(P2001-294773A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001. 10. 23)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード [*] (参考) |
|---------------------------|------|-------------------------------|--------------------------|
| C 0 9 B 67/46 | | C 0 9 B 67/46 | A 2 C 0 5 6 |
| B 4 1 J 2/01 | | B 4 1 M 5/00 | E 2 H 0 8 6 |
| B 4 1 M 5/00 | | C 0 9 B 55/00 | A 4 J 0 3 9 |
| C 0 9 B 55/00 | | C 0 9 D 11/00 | |
| C 0 9 D 11/00 | | B 4 1 J 3/04 | 1 0 1 Y |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 44 頁) | |

(21) 出願番号 特願2000-108529 (P2000-108529)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 嶋田 泰宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 矢吹 嘉治

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

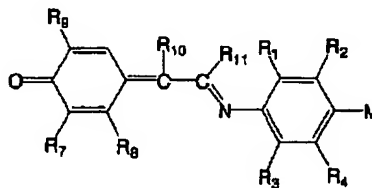
(54) 【発明の名称】 着色組成物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、取扱性、臭気性、安全性、耐水性、耐光性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で表される油溶性染料を含有する着色組成物である。油溶性染料が水性媒体中に分散されてなる態様、沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3～12である高沸点有機溶媒に溶解した油溶性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む態様、油溶性染料と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子分散物を含む態様、などが好ましい。式(1)

【化1】

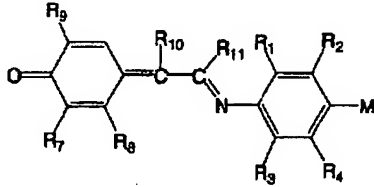


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表される油性染料を含むことを特徴とする着色組成物。

式(1)

【化1】



前記式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 M は、 $-OL$ 基又は $-N(R_5)(R_6)$ を表す。 L は、水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表す。 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表す。 R_1 と R_2 と、 R_3 と R_4 と、 R_5 と R_6 と、 R_2 と R_5 と、又は/及び、 R_4 と R_6 とは、互いに結合して5員、6員又は7員の環を形成してもよい。 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_7 と R_8 とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【請求項2】 油性染料が水性媒体中に分散されてなる請求項1に記載の着色組成物。

【請求項3】 沸点が 150°C 以上であり、かつ 25°C における比誘電率が $3 \sim 12$ である高沸点有機溶媒に溶解した油性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む請求項2に記載の着色組成物。

【請求項4】 油性染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子分散物を含む請求項2に記載の着色組成物。

【請求項5】 着色微粒子分散物が、高沸点有機溶媒を含有する請求項4に記載の着色組成物。

【請求項6】 着色微粒子が、油性ポリマー中に油性染料が分散されてなる請求項4又は5に記載の着色組成物。

【請求項7】 インク組成物に用いられる請求項1から6のいずれかに記載の着色組成物。

【請求項8】 請求項1から7までのいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項9】 請求項8に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、該着色組成物を含有し、サーマル、圧電、電界又は音響の各インクジェット方式に好適なインクジェ

ット用インク、及びそれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭でも、紙、フィルム、布等の印字等に広く利用されている。インクジェット用インクとしては、油性インク、水性インク、固体状インクが知られているが、これらの中でも、製造容易性、取扱性、臭気性、安全性等の点で水性インクが有利であり、水性インクが主流となっている。

【0003】前記水性インクに水溶性染料を用いるのはインクの製造が容易、保存安定性に優れる、色調が良好で色濃度が高い、という利点がある。しかし、その一方、前記水溶性染料は、耐水性が悪く、いわゆる普通紙に印字すると滲み(ブリード)を生じて著しく印字品質が低下したり、耐光性が悪い、という問題がある。

【0004】そこで、前記問題を解決する目的で顔料や分散染料を用いた水性インクが、例えば、特開昭56-157468号、特開平4-18468号、同10-110126号、同10-195355号等の各公報において提案されている。ところが、これらの水性インクの場合、耐水性はある程度向上するものの十分とは言えず、該水性インク中の顔料や分散染料の分散物の保存安定性に欠け、インク吐出口での目詰まりを起こし易い、等の問題がある。また、これらの水性インクの場合、一般に色相が十分でなく、色調の不十分さに基づく色再現性に問題がある。

【0005】一方、特開昭58-45272号、特開平6-340835号、同7-268254号、同7-268257号、同7-268260号の各公報には、ウレタンやポリエステル分散物粒子に染料を内包させる方法が提案されている。しかしながら、これらの場合、色調の不十分さに基づく色再現性が十分でなく、所望の濃度に染料を内包した時の染料内包ポリマー分散物の分散安定性や耐水性も必ずしも十分でない、という問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、取扱性、臭気性、安全性、耐水性、耐光性等に優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ耐水性、耐光性に優れるインクジェット用インク、及び、該インクジェット用インクを用い、

高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

【0007】

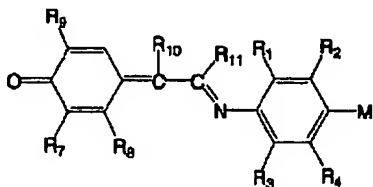
【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は以下の通りである。即ち、

<1> 下記式(1)で表される油性染料を含有することを特徴とする着色組成物である。

式(1)

【0008】

【化2】



【0009】前記式(1)中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。Mは、-OL基又は-N(R₆) (R₆)を表す。Lは、水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表す。R₅及びR₆は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、又はスルホニル基を表す。R₁とR₂と、R₃とR₄と、R₅とR₆と、R₂とR₅と、又は/及び、R₄とR₆とは、互いに結合して5員、6員又は7員の環を形成してもよい。R₇、R₈、R₉、R₁₀及びR₁₁は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。R₇とR₈とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【0010】<2> 油性染料が水性媒体中に分散されてなる前記<1>に記載の着色組成物である。

<3> 沸点が150℃以上であり、かつ25℃における比誘電率が3~12である高沸点有機溶媒に溶解した油性染料を水性媒体中に分散してなる染料分散物を含む前記<2>に記載の着色組成物である。

<4> 油性染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子が水性媒体中に分散されてなる着色微粒子分散物を含む前記<2>に記載の着色組成物である。

<5> 着色微粒子分散物が高沸点有機溶媒を含有する前記<4>に記載の着色組成物である。

<6> 着色微粒子が、油性ポリマー中に油性染料が分散されてなる前記<4>又は<5>に記載の着色組成物である。

<7> インク組成物に用いられる前記<1>から<6>のいずれかに記載の着色組成物である。

<8> 前記<1>から<7>のいずれかに記載の着色組成物を含むことを特徴とするインクジェット用インクである。

<9> 前記<8>に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の着色組成物、インクジェット用インク及びインクジェット記録方法について説明する。

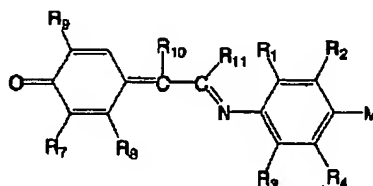
【0012】(着色組成物) まず、本発明の着色組成物は、油性染料を含有してなり、該油性染料が、水系媒体中に分散されてなる。前記水系媒体としては、少なくとも水を含有していればよく、具体的には、水、又は、水と水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて、界面活性剤、乾燥防止剤(湿潤剤)、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものが好適に挙げられる。

【0013】<油性染料>前記油性染料は、下記式(1)で表される化合物であり、油性アゾメチン色素である。

式(1)

【0014】

【化3】



【0015】前記式(1)中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

【0016】R₁、R₂、R₃及びR₄で表される前記置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、などが挙げられる。

【0017】前記ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、酸素原子、ヨウ素原子が好ましい。

【0018】前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状若しくは環状の置換又は無置換のアルキル基が挙げられ、アルキル基以外に、シクロアルキル基、ビスシクロ

ルキル基、環構造が多いトリシクロ構造などが含まれる。

【0019】前記アルキル基の中でも、炭素数1～30のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、エイコシル基、2-クロロエチル基、2-シアノエチル基、2-エチルヘキシル基）が好ましい。前記シクロアルキル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4-*n*-ドデシルシクロヘキシル基）が好ましい。前記ビシクロアルキル基の中でも、炭素数5～30の置換又は無置換のビシクロアルキル基、つまり炭素数5～30のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基（例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル基）が好ましい。以下に説明する置換基中のアルキル基（例えば、アルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。

【0020】前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状若しくは環状の置換又は無置換のアルケニル基が挙げられ、アルケニル基以外に、シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基が含まれる。

【0021】前記アルケニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基）が好ましい。前記シクロアルケニル基の中でも、炭素数3～30の置換又は無置換のシクロアルケニル基、つまり炭素数3～30のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基（例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル基）が好ましい。前記ビシクロアルケニル基の中でも、置換又は無置換のビシクロアルケニル基が挙げられ、炭素数5～30の置換又は無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基（例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル基）が好ましい。

【0022】前記アルキニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基、などが好ましい。

【0023】前記アリール基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、*p*-トリル基、ナフチル基、*m*-クロロフェニル基、*o*-ヘキサデカノイルアミノフェニル基、などが好ましい。

【0024】前記ヘテロ環基の中でも、5員若しくは6員の置換若しくは無置換の芳香族又は非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基が好ましく、炭素数3～30の5員若しくは6員の芳香族の

ヘテロ環基がより好ましく、例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、などが特に好ましい。

【0025】前記アルコキシ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基、などがより好ましい。

【0026】前記アリールオキシ基の中でも、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基、などがより好ましい。

【0027】前記シリルオキシ基の中でも、炭素数3～20のシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、などがより好ましい。

【0028】前記ヘテロ環オキシ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のヘテロ環オキシ基が好ましく、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、などがより好ましい。

【0029】前記アシルオキシ基の中でも、ホルミルオキシ基、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルオキシ基、などが好ましく、例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、*p*-メトキシフェニルカルボニルオキシ基、などがより好ましい。

【0030】前記カルバモイルオキシ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のカルバモイルオキシ基が好ましく、例えば、*N*, *N*-ジメチルカルバモイルオキシ基、*N*, *N*-ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、*N*, *N*-ジ-*n*-オクチルアミノカルボニルオキシ基、*N*-*n*-オクチルカルバモイルオキシ基、などがより好ましい。

【0031】前記アルコキシカルボニルオキシ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、*n*-オクチルカルボニルオキシ基、などがより好ましい。

【0032】前記アリールオキシカルボニルオキシ基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、*p*-メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、*p*-*n*-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基、などがより好ましい。

【0033】前記アミノ基の中でも、アミノ基以外に、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアニリノ基、などが挙げられ、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、などが好ましい。

【0034】前記アシルアミノ基の中でも、ホルミルアミノ基、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールカルボニルアミノ基、などが好ましく、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 4, 5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基、などがより好ましい。

【0035】前記アミノカルボニルアミノ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアミノカルボニルアミノが好ましく、例えば、カルバモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N, N-ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基、などがより好ましい。

【0036】前記アルコキシカルボニルアミノ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t-ブトキシカルボニルアミノ基、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N-メチルメトキシカルボニルアミノ基、などがより好ましい。

【0037】前記アリールオキシカルボニルアミノ基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基、などがより好ましい。

【0038】前記スルファモイルアミノ基の中でも、炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイルアミノ基が好ましく、例えば、スルファモイルアミノ基、N, N-ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ基、などがより好ましい。

【0039】前記アルキル及びアリールスルホニルアミノ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールスルホニルアミノ基、などが好ましく、例えば、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2, 3, 5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p-メチルフェニルスルホニルアミノ基、などがより好ましい。

【0040】前記アルキルチオ基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ヘキサデシルチオ基、などがより好ましい。

【0041】前記アリールチオ基としては、炭素数6～30の置換又は無置換のアリールチオ基が好ましく、例えば、フェニルチオ基、p-クロロフェニルチオ基、m-メトキシフェニルチオ基、などがより好ましい。

【0042】前記ヘテロ環チオ基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ基、などがより好ましい。

【0043】前記スルファモイル基の中でも、炭素数0～30の置換又は無置換のスルファモイル基が好ましく、例えば、N-エチルスルファモイル基、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、N-アセチルスルファモイル基、N-ベンゾイルスルファモイル基、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル基、などがより好ましい。

【0044】前記アルキル及びアリールスルフィニル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6～30の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、などが好ましく、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p-メチルフェニルスルフィニル基、などがより好ましい。

【0045】前記アルキル及びアリールスルホニル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6～30の置換又は無置換のアリールスルホニル基、などが好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p-メチルフェニルスルホニル基、などがより好ましい。

【0046】前記アシル基の中でも、ホルミル基、炭素数2～30の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールカルボニル基、などが好ましく、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル基、などがより好ましい。

【0047】前記アリールオキシカルボニル基の中でも、炭素数7～30の置換又は無置換のアリールオキシカルボニル基が好ましく、例えば、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-t-ブチルフェノキシカルボニル基、などがより好ましい。

【0048】前記アルコキシカルボニル基の中でも、炭素数2～30の置換又は無置換アルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基、などが好ましい。

【0049】前記カルバモイル基の中でも、炭素数1～30の置換又は無置換のカルバモイルが好ましく、例えば、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,

N-ジメチルカルバモイル基、N、N-ジ-*n*-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基、などが好ましい。

【0050】前記アリール及びヘテロ環アゾ基の中でも、炭素数6~30の置換又は無置換のアリールアゾ基、炭素数3~30の置換又は無置換のヘテロ環アゾ基、などが好ましく、例えば、フェニルアゾ基、*p*-クロロフェニルアゾ基、5-エチルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルアゾ基、などがより好ましい。

【0051】前記イミド基の中でも、N-スクシンイミド、N-フタルイミド、などが好ましい。前記ホスフィノ基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィノ基が好ましく、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基、などがより好ましい。前記ホスフィニル基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニル基が好ましく、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基、などが好ましい。

【0052】前記ホスフィニルオキシ基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルオキシ基が好ましく、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基、などがより好ましい。前記ホスフィニルアミノ基の中でも、炭素数2~30の置換又は無置換のホスフィニルアミノ基が好ましく、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基、などがより好ましい。

【0053】前記シリル基の中でも、炭素数3~30の置換又は無置換のシリル基が好ましく、例えば、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、などがより好ましい。

【0054】 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表される前記置換基は、更に置換基を有してもよく、その場合の置換基としては、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表される前記置換基と同じものが好ましい。2個以上の置換基で置換されている場合、それらの置換基は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0055】前記式(1)中、Mは、-OL基又は-N(R_5)(R_6)を表す。Lは、水素原子又は電荷を中和するために必要なカチオン種を表す。Lが、電荷を中和するために必要なカチオン種の場合、該カチオン種としては、金属カチオン種(例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄、亜鉛)、有機カチオン種(例えば、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウム)などが挙げられる。これらのカチオン種は、前記油性染料と1:1の塩の形成に限らず、複数個の油性染料との塩を形成してもよい。

【0056】前記式(1)中、 R_5 及び R_6 は、各々独立

に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。 R_5 及び R_6 の好ましい例としては、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表される前記置換基で説明したアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基と同じである。

【0057】 R_1 と R_2 と、 R_3 と R_4 と、 R_5 と R_6 と、 R_2 と R_5 と、又は/及び、 R_4 と R_6 とは、互いに結合して5員、6員又は7員の環を形成してもよい。

【0058】前記式(1)中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} で表される置換基は、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表される前記置換基と同じである。 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} で表される置換基は、更に置換基を有していてもよく、その場合の好ましい置換基としては、前記 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 で表される前記置換基と同じである。2個以上の置換基で置換されている場合、それらの置換基は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0059】ここで、前記油性染料の好ましい範囲について説明する。前記式(1)中、Mが-OLである場合、Lは、電荷を中和するために必要なカチオン種が好ましい。前記カチオン種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、4級アンモニウム、グアニジニウムカチオン、トリアルキルアンモニウムが好適に挙げられる。

【0060】Mが-OLである場合、 R_1 ~ R_4 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アシルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、及びアシルオキシ基が好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基がより好ましく、 R_1 ~ R_4 の中で、 R_1 又は R_3 のいずれか一方は、水素原子が特に好ましい。

【0061】Mが-N(R_5)(R_6)である場合、 R_5 及び R_6 としては、アルキル基、アリール基及びヘテロ環基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0062】Mが-N(R_5)(R_6)である場合、好ましい R_1 ~ R_4 、及びより好ましい R_1 ~ R_4 は、前記Mが-OL基である場合における、好ましい R_1 ~ R_4 、及びより好ましい R_1 ~ R_4 と同じである。

【0063】前記式(1)中、R₉としては、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基が好ましく、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基がより好ましい。

【0064】前記式(1)中、R₇及びR₈としては、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリール基、アルキル基、アシルアミノ基、カルバモイル基が好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アシルアミノ基がより好ましい。R₇が、水素原子又はハロゲン原子であり、R₈が、水素原子又はアルキル基である組み合わせが特に好ましい。また、R₇とR₈とは、互いに結合し環を形成してもよい。該環を形成する場合、該環としては、5員環又は6員環が好ましく、6員環がより好ましい。その中でも、ベンゼン縮環が特に好ましい。該環を形成する場合、置換基を有していてもよい。該置換基としては、前記R₁及びR₂で表される前記置換基が好ましい。

【0065】前記式(1)中、R₁₀としては、水素原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、シアノ基、アルキル又はアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。

【0066】前記式(1)中、R₁₁としては、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ヘテロ環基が好ましい。前記ヘテ

ロ環基の中でも、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピロール基、チオフェン基、チアゾリル基、オキサゾリル基、フラン基、チアジアゾリル基、ピリダジニル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ビリジル基、ピリミジニル基がより好ましく、置換基を有していてもよい。更に、ベンゼン環又はヘテロ環で縮環していてもよい。該置換基としては、前記R₁、R₂、R₃及びR₄で表される前記置換基が好ましい。

【0067】前記式(1)で表される油性アゾメチン色素は、その置換基にある炭素数の総数は8~40が好ましく、10~30の耐拡散基を少なくとも1つ有することがより好ましい。前記式(1)で表される油性アゾメチン色素は、分子内に色素の骨格を2個以上有するビス型、トリス型、テロマー型、又はポリマー型のいずれの化合物であつてもよい。この場合、炭素数の範囲は前記規定外であつてもよい。

【0068】前記式(1)で表される油性アゾメチン色素は、分子内に褪色を抑制する効果がある原子団を有していてもよく、好ましい褪色を抑制する効果がある原子団は、特開平3-205189号明細書記載されているものである。

【0069】前記式(1)で表される油性アゾメチン色素の例示化合物(D-1~30)を、以下に示す。

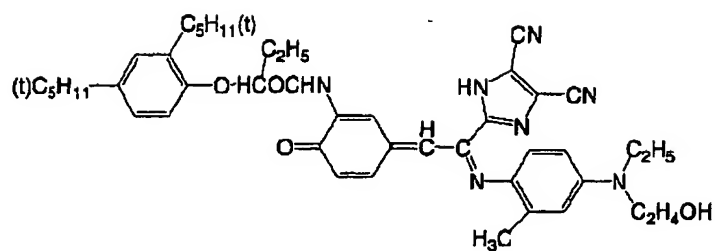
【0070】

【化4】

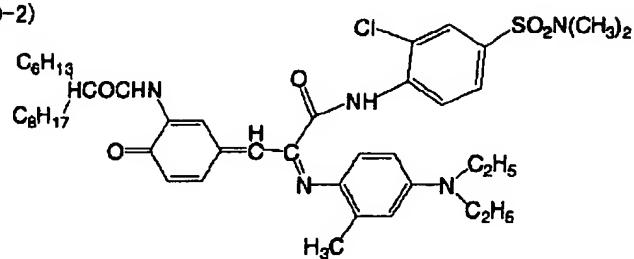
13

14

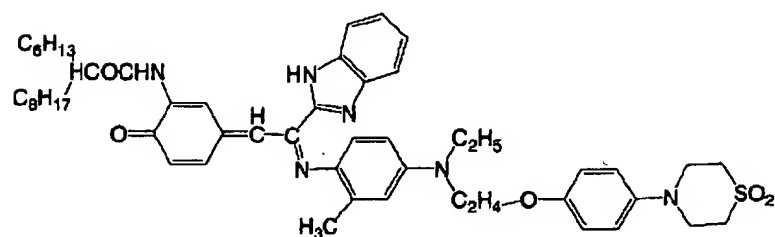
(D-1)



(D-2)



(D-3)

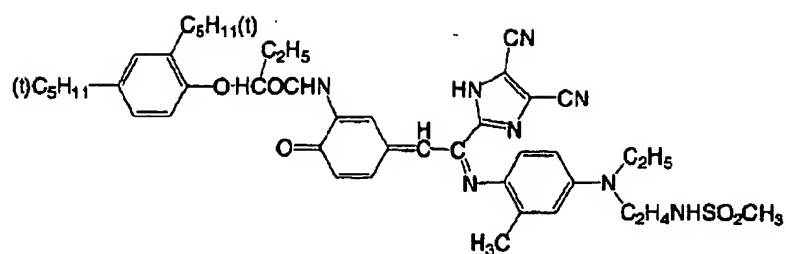


【0071】

30 【化5】

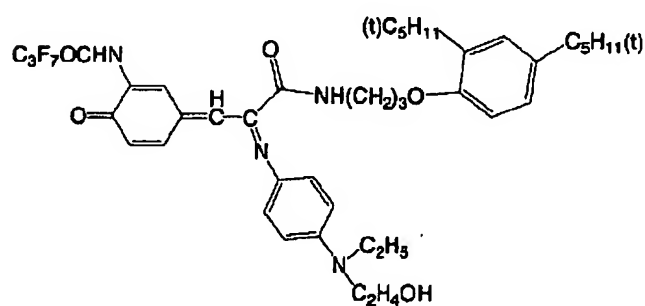
15

(D-4)

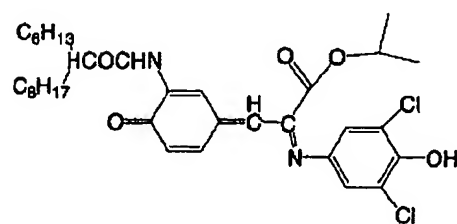


16

(D-5)



(D-6)



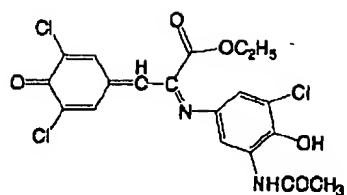
【0072】

【化6】

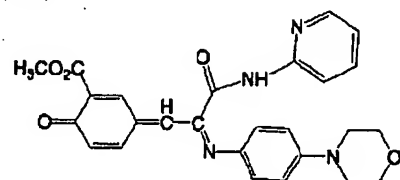
17

18

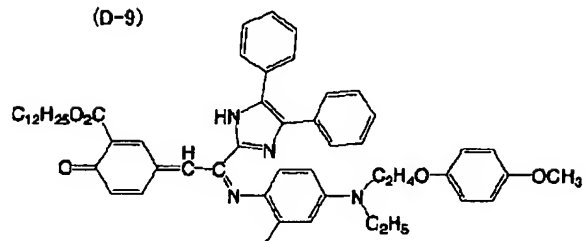
(D-7)



(D-8)



(D-9)



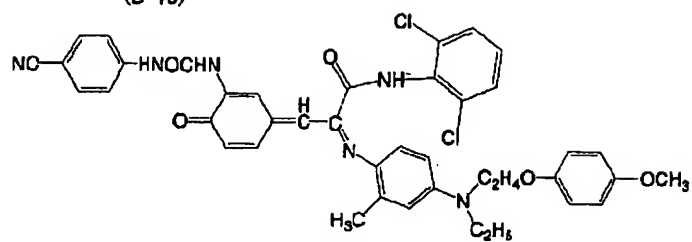
【0073】

【化7】

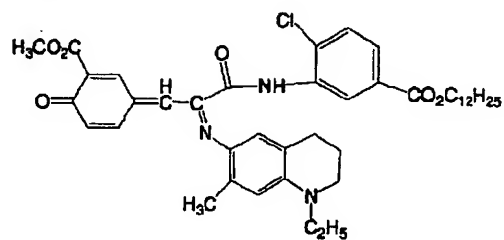
19

20

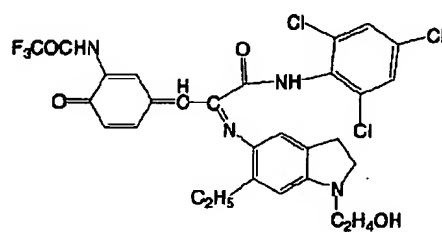
(D-10)



(D-11)



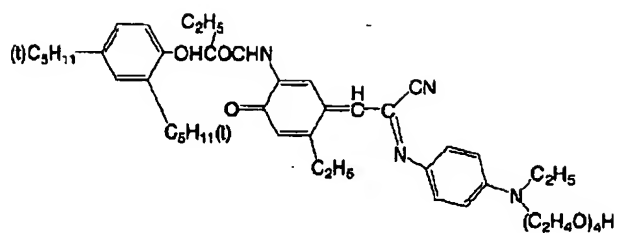
(D-12)



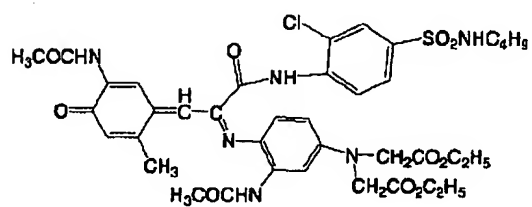
【0074】

【化8】

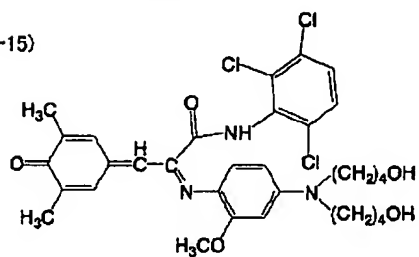
(D-13)



(D-14)



(D-15)



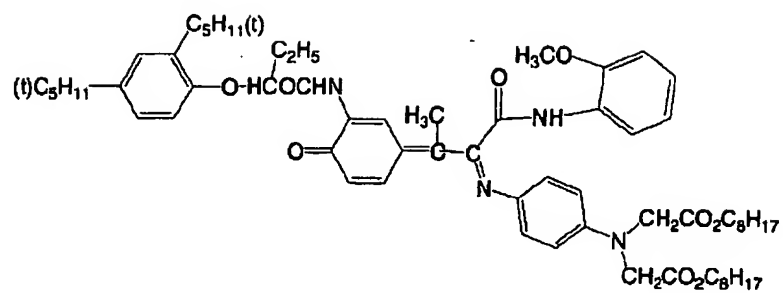
【0075】

【化9】

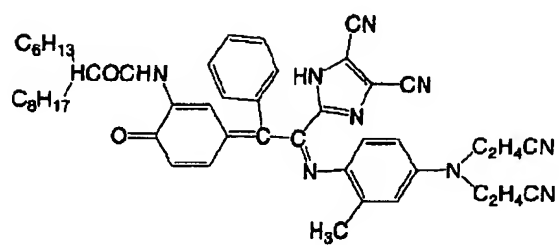
23

24

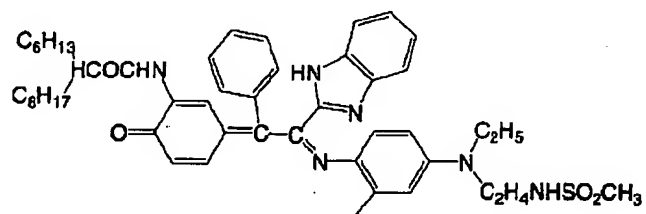
(D-16)



(D-17)



(D-18)



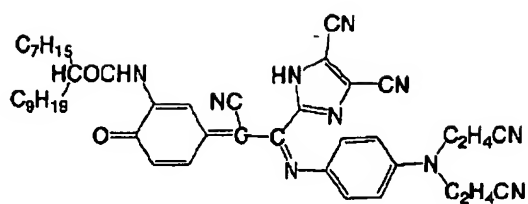
【0076】

30 【化10】

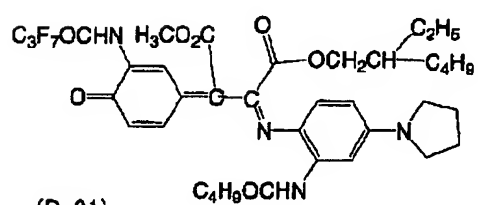
25

26

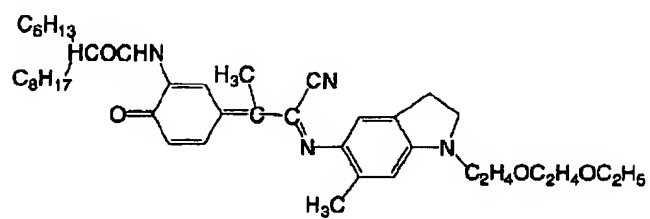
(D-19)



(D-20)



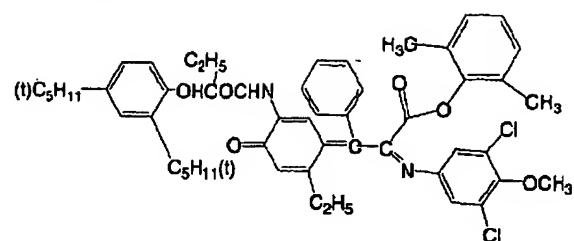
(D-21)



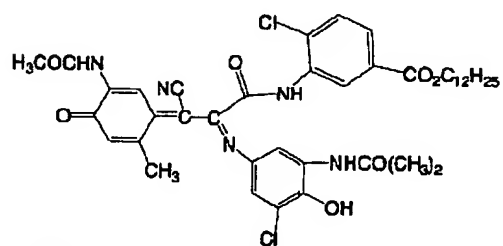
【0077】

【化11】

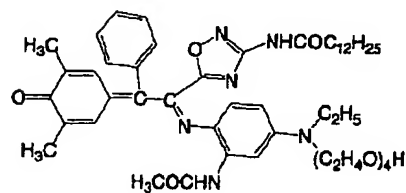
(D-22)



(D-23)



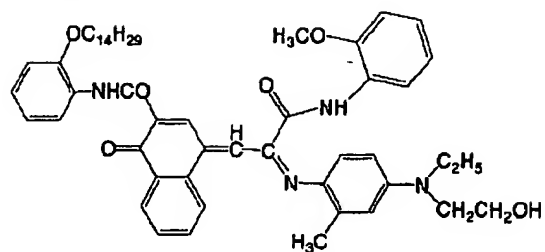
(D-24)



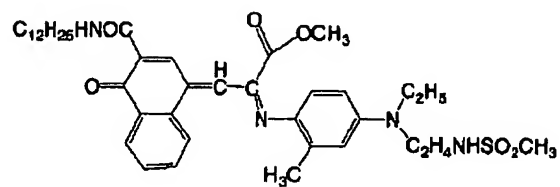
【0078】

【化12】

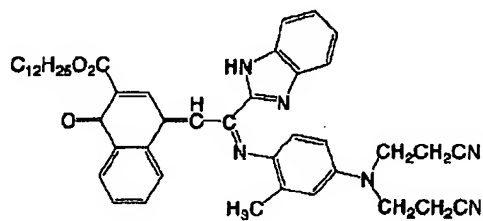
(D-25)



(D-26)



(D-27)



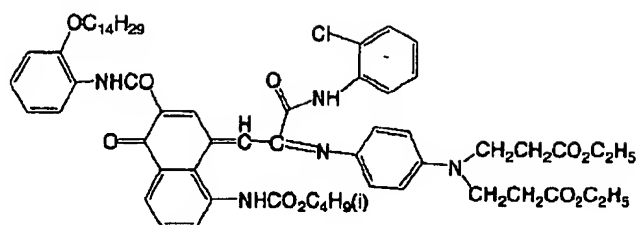
[0079]

[化13]

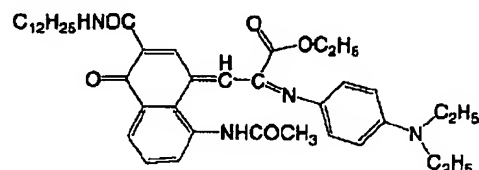
31

32

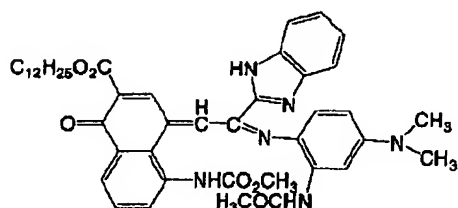
(D-28)



(D-29)



(D-30)



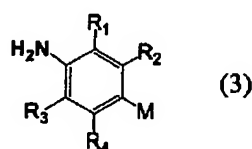
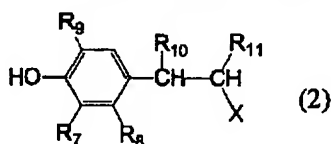
【0080】前記式(1)で表されるアゾメチン色素は、下記式(2)で表されるカプラー化合物と、下記式(3)で表される、p-フェニレンジアミン又はp-アミノフェノール系化合物とを、塩基及び酸化剤の存在下に反応させることにより合成できる。このような酸化カップリングによるアゾメチン色素の合成法は、例えば、*

*特開平60-186567号及び特開平63-145281号明細書に記載されている。

式(2)及び式(3)

【0081】

【化14】



【0082】前記式(2)及び式(3)中、R₁~R₄、R₇~R₁₁及びMは、前記式(1)のR₁~R₄、R₇~R₁₁及びMと同じであり、Xは、水素原子又は現像主薬酸化物とのカップリング反応により離脱可能な基を表す。

【0083】本発明の着色組成物は、着色微粒子分散物を含む態様又は染料分散物を含む態様が好ましい。＜着色微粒子分散物＞前記着色微粒子分散物は、前記油性染料と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を前記水性媒体に分散してなる。

【0084】前記油性ポリマーとしては、特に制限はなく従来公知のものを適宜選択することができ、例え

ば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート）などが挙げられる。

【0085】前記油性ポリマーとしては、水不溶性型、水分散（自己乳化）型、水溶性型のいずれであってもよいが、着色微粒子の製造容易性、分散安定性等の点で水分散型のものが好ましい。

【0086】前記水分散型のポリマーとしては、イオン性ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、これらの混合型ポリマー、のいずれであってもよい。

【0087】前記イオン性ポリマーとしては、三級アミ

ノ基等のカチオン性基となり得る基や四級アミノ基等のカチオン性基となり得る基（以下、「カチオン性基」と称することがある。）を有するポリマーや、カルボン酸、スルホン酸等のアニオン性の解離性基を含有するポリマーが挙げられる。前記非イオン性分散性基含有型ポリマーとしては、ポリエチレンオキシ基等の非イオン性分散性基を含有するポリマーが挙げられる。これらの中でも、着色微粒子の分散安定性の点で、アニオン性の解離性基を含有するイオン性ポリマー、非イオン性分散性基含有型ポリマー、これらの混合型ポリマーが好まし

【0088】前記ビニルポリマーを形成するモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類（エステル基としては、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリール基のエステル基であり、アルキル基、アリール基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、*tert*-オクチル、2-クロロエチル、シアノエチル、2-アセトキシエチル、テトラヒドロフルフリル、5-ヒドロキシペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニル、ベンジル、ヒドロキシエチル、3-メトキシブチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル、2, 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル、パーフルオロデシル、フェニル、2, 4, 5-トリメチルフェニル、4-クロロフェニル等）等のビニルエステル類、などが挙げられる。

【0089】前記ビニルエステル類としては、例えば、脂肪族カルボン酸ビニルエステル（具体的には、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート等）、芳香族カルボン酸ビニルエステル（具体的には、安息香酸ビニル、4-メチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等）、などが挙げられ、これらは置換基を有していてもよい。

【0090】前記ビニルポリマーを形成する他のモノマーとしては、例えば、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、その他のモノマー、などが挙げられる。

【0091】前記アクリルアミド類としては、具体的には、アクリルアミド、*N*-モノ置換アクリルアミド、*N*, *N*-ジ置換アクリルアミド（該置換基としては、アルキル基、アリール基、シリル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、エトキシエチル基、フェニル基、2, 4, 5-テトラメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル基、これらは更に置換基を有していてもよい。）などが挙げられる。

【0092】前記メタクリルアミド類としては、具体的には、メタクリルアミド、*N*-モノ置換メタクリルアミド、*N*, *N*-ジ置換メタクリルアミド（該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、エトキシエチル基、フェニル基、2, 4, 5-トリメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、トリメチルシリル基、これらは更に置換基を有していてもよい。）などが挙げられる。

【0093】前記オレフィン類としては、オレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、1-ペンテン、塩化ビニル、ビニリデン、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン）、スチレン類（例えば、スチレン、メチルスチレン、イソプロピルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン）、ビニルエーテル類（例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル）などが挙げられる。

【0094】前記その他のモノマーとしては、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、*N*-ビニルオキサゾリドン、*N*-ビニルピロリドン、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデン、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、などが挙げられる。

【0095】前記解離性基を有するモノマーとしては、アニオン性の解離性基を有するモノマー、カチオン性基を有するモノマーが挙げられる。前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、例えば、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー、などが挙げられる。

【0096】前記カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロトン酸、イタコン酸モノアルキルエステル（例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル）、マレイン酸モノエステル（例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル）、などが挙げられる。

【0097】前記スルホン酸モノマーとしては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルカンスルホン酸（例えば、アクリロイルオキシエタンスルホン酸、アクリロイルオキシプロパンスルホン酸）、メタクリロイルオキシアルカンスルホン

酸(例えば、メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸)、アクリルアミドアルカンスルホン酸(例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)、メタクリルアミドアルカンスルホン酸(例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸)などが挙げられる。

【0098】前記リン酸モノマーとしては、例えば、ビニルホスホン酸、メタクリロイルオキシエチルホスホン酸、などが挙げられる。

【0099】これらの中でも、前記アニオン性の解離性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリルアミドアルキルスルホン酸、メタクリルアミドアルキルスルホン酸、が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸が、より好ましい。

【0100】前記カチオン性基を有するモノマーとしては、例えば、ジアルキルアミノエチルアクリレート、ジアルキルアミノエチルメタクリレート等の三級アミノ基を有するモノマー、などが挙げられる。

【0101】前記非イオン性分散性基を有するモノマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとカルボン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとスルホン酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとりん酸モノマーとのエステル類、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとイソシアネート基含有モノマーから形成されるビニル基含有ウレタン類、ポリビニルアルコール構造を含有するマクロモノマー類、などが挙げられる。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのエチレンオキシ部の繰り返し数としては8~50が好ましく、10~30がより好ましい。前記ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素数としては1~20が好ましく、1~12がより好ましい。

【0102】次に、前記縮合系ポリマーについて詳細に説明する。前記ポリウレタンは、基本的にはジオール化合物とジイソシアネート化合物とを原料に重付加反応により合成される。前記ジオール化合物の具体例としては、非解離性のジオールとして、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 2, -ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、3, 3-ジメチル-1, 2-ブタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 50

6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、1, 2-オクタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール(平均分子量=200、300、400、600、1000、1500、4000)、ポリプロピレングリコール(平均分子量=200、400、1000)、ポリエステルポリオール、4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2, 2-プロパン、4, 4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、などが挙げられる。

【0103】前記アニオン性基を有するジオール化合物としては、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2, 5, 6-トリメトキシ-3, 4-ジヒドロキシヘキサ酸、2, 3-ジヒドロキシ-4, 5-ジメトキシペンタン酸、2, 4-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0104】前記ジイソシアネート化合物の好ましい具体例としては、エチレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 3-キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、などが挙げられる。

【0105】前記ポリエステルは、基本的にはジオール化合物とジカルボン酸化合物とから脱水縮合して容易に合成される。

【0106】前記ジカルボン酸化合物の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ジメチルマロン酸、アジピン酸、ピメリン酸、 α , α -ジメチルコハク酸、アセトンジカルボン酸、セバシン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2-ブチルテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、アセチレンジカルボン酸、ポリ(エチレンテレフタレート)ジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン

酸、 ω -ポリ(エチレンオキシ)ジカルボン酸、p-キシリレンジカルボン酸、などが挙げられる。これらの化合物は、前記ジオール化合物と重縮合を行う際に、カルボン酸のアルキルエステル(例えば、ジメチルエステル)やジカルボン酸の酸塩化物の形で用いてもよいし、無水マレイン酸や無水コハク酸、無水フタル酸のように酸無水物の形で用いてもよい。

【0107】スルホン酸基を有するジカルボン酸化合物及びジオール化合物の好ましい例としては、スルホフタル酸類(例えば、3-スルホフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2-スルホテレフタル酸等)、スルホコハク酸、スルホナフタレンカルボン酸類(例えば、4-スルホ-1, 8-ナフタレンジカルボン酸、7-スルホ-1, 5-ナフタレンカルボン酸等)、2, 4-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩、などが挙げられる。

【0108】前記ジオール化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群から選ばれる化合物を用いられる。前記ポリエステル¹⁰の代表的な合成法は、前記ジオール類とジカルボン酸若しくはその誘導体との縮合反応であるが、ヒドロキシカルボン酸(例えば、1, 2-ヒドロキシステアリン酸等)を縮合して得ることもできるし、環状のエーテルとラクトン類の開環重合法(講座重合反応6 開環重合(I)三枝武夫著(化合同人、1971年)に詳しい)等の方法で得られるポリエステルも、本発明に好適に用いられる。

【0109】前記ポリアミドは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物の重縮合、アミノカルボン酸化合物の重縮合、ラクタム類の開環重合、等によって得ることができる。前記ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、キシリレンジアミン、などが挙げられる。前記アミノカルボン酸としては、グリシン、アラニン、フェニルアラニン、 ω -アミノヘキサン酸、 ω -アミノデカン酸、 ω -アミノウンデカン酸、アントラニル酸等が挙げられる。前記開環重合に用いられる単量体としては、 ω -カプロラクタム、アゼチジノン、ピロリドン、などが挙げられる。前記ジカルボン酸化合物としては、前記ポリエステルにおいて説明したジカルボン酸類と、同じ群から選ばれる化合物が用いられる。

【0110】前記ポリウレアは、基本的にはジアミン化合物とジイソシアネート化合物の重付加、ジアミン化合物と尿素との脱アンモニア反応、によって得ることができる。原料である前記ジアミン化合物としては、前記ポ⁵⁰

リアミドにおいて説明したジアミン類と同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。原料である前記ジイソシアネート化合物としては、前記ポリウレタンにおいて説明したジイソシアネート類と、同じ群から選ばれる化合物を用いることができる。

【0111】前記ポリカーボネートは、基本的にはジオール化合物と、ホスゲン若しくは炭酸エステル誘導体(例えば、ジフェニルカーボネート等の芳香族エステル等)、を反応させることにより得ることができる。原料であるジオール化合物としては、前記のポリウレタンにおいて説明したジオール類と、同じ群からなる化合物が用いられる。

【0112】前記油溶性ポリマーは、必要な構成原料を一種づつ用いてもよいし、種々の目的(例えば、ポリマーのガラス転移温度(T_g)の調整や溶解性、染料との相溶性、分散物の安定性等)に応じて、それぞれ二種以上を任意の割合で用いることができる。

【0113】前記油溶性ポリマーの中でも、前記解離性基を有するものが好ましく、該解離性基としては、カルボキシル基及びスルホン酸基の少なくとも一方を有するものが、より好ましい。前記解離性基としてカルボキシル基を有するものが、特に好ましい。

【0114】また、前記各々のポリマーの重合後に、ヒドロキシ基、アミノ基等の反応性基に対して酸無水物(例えば、マレイン酸等)を作用させて、反応によって解離性基を導入することもできる。

【0115】前記解離性基の含量としては、0.1～3.0mmol/gが好ましい。前記含量が少ない場合には、ポリマーの自己乳化性が小さく、含量が多い場合には水溶性が高くなり、染料の分散に適さない傾向にある。

【0116】なお、前記解離性基として、前記アニオン性の解離性基としては、更に、アルカリ金属(例えば、ナトリウム、カリウム等)又はアンモニウムイオンなどの塩であってもよく、前記カチオン性基としては、更に、有機酸(例えば、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等)、無機酸(例えば、塩酸、硫酸、リン酸)などの塩であってもよい。

【0117】前記油溶性ポリマーとしては、油溶性染料との相溶性の付与、優れた分散安定性の付与の観点、及び解離性基の導入の容易さ等を勘案すると、ビニルポリマー、ポリウレタン、ポリエステル等が、特に好ましい。

【0118】前記ビニルポリマーの具体例(PA-1)～(PA-41)を、以下に列挙する。括弧内の比は質量比を表す。本発明は、これらの具体例に、何ら限定されるものではない。

【0119】(PA-1)メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体(50:50)

(PA-2)ブチルアクリレート-スチレン共重合体

(50:50)
 (PA-3) ポリn-ブチルメタクリレート
 (PA-4) ポリイソプロピルメタクリレート
 (PA-5) ポリ(4-tert-ブチルフェニルアクリレート)
 (PA-6) n-ブチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体(90:10)
 (PA-7) メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体(70:30)
 (PA-8) イソブチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体(55:45)
 (PA-9) 酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体(85:15)
 (PA-10) n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-n-ブチルメタクリレート共重合体(35:35:30)
 (PA-11) エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体(70:30)
 (PA-12) tert-ブチルメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
 (PA-13) n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(80:20)
 (PA-14) sec-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(85:15)
 (PA-15) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体(90:10)
 【0120】(PA-16) ブチルメタクリレート-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(85:5:10)
 (PA-17) イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体(60:30:10)
 (PA-18) n-ブチルメタクリレート-1H、1H、2H、2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体(75:20:5)
 (PA-19) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体(50:45:5)
 (PA-20) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体(35:50:15)
 (PA-21) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体(72:25:13)
 (PA-22) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体(70:20:10)
 (PA-23) エチルメタクリレート-アクリル酸共重合体(95:5)
 (PA-24) イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体(75:15:10)

(PA-25) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体(60:30:10)
 (PA-26) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(25:60:15)
 (PA-27) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(75:15:15)
 (PA-28) tert-オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(20:65:15)
 (PA-29) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシジエチルホスホネート-メタクリル酸共重合体(80:5:15)
 (PA-30) n-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
 【0121】(PA-31) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体(70:15:15)
 (PA-32) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
 (PA-33) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体(90:10)
 (PA-34) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(90:10)
 (PA-35) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体(70:20:10)
 (PA-36) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
 (PA-37) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(50:40:10)
 (PA-38) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(エチレンオキシ鎖繰り返し数23)のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
 (PA-39) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体(60:30:10)
 (PA-40) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(98:12)
 (PA-41) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体(50:35:15)

5)

【0122】前記縮合系ポリマーの具体例(PC-1) ~ (PC-21) について、原料モノマーの形で以下に例示する(ただしPC-17以降はポリマーの形で例示)が、本発明は、これらに限定されるものではない。各ポリマーにおける酸性基はすべて非解離形で表す。又、ポリエステル、ポリアミド等の縮合反応により生成するものについては、構成成分は原料の如何にかかわらず、すべてジカルボン酸、ジオール、ジアミン、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸等で表記する。括弧

内の比は各成分のモル百分率比を意味する。
【0123】(PC-1) トルエンジイソシアネート/エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール (50/15/35)

(PC-2) トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリコール (Mw=600) 1, 4-ブタンジオール (40/20/10/20)

(PC-3) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (40/10/20/20/10)

(PC-4) 1, 5-ナフタレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール (Mw=400) /2, 2-ビス(ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/5/10/15)

(PC-5) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (50/20/20/10)

(PC-6) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキ

サメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/2, 4-ジ(2-ヒドロキシ) エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸 (40/10/10/33/7)

(PC-7) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール (25/25/25/15/10)

(PC-8) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール (30/20/20/15/15)

(PC-9) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール (25/25/25/15/10)

(PC-10) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール (24/24/2/25/25)

(PC-11) 11-アミノウンデカン酸 (100)

(PC-12) ポリ(12-アミノドデカン酸) と無水マレイン酸との反応物

(PC-13) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸 (50/50)

(PC-14) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサジカルボン酸 (50/20/30)

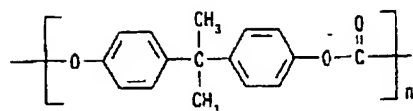
(PC-15) トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン (30/20/50)

(PC-16) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジアミン/尿素 (25/25/50)

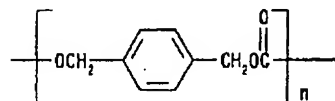
【0124】

【化15】

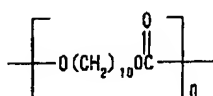
43
PC-17



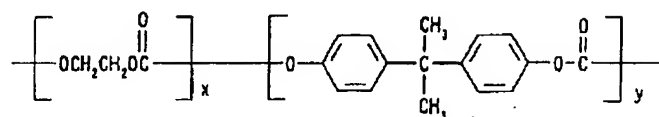
PC-18



PC-19

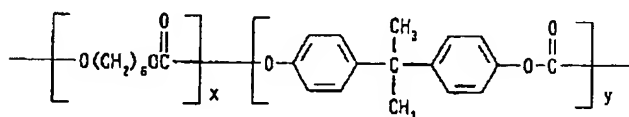


PC-20



PC-21

$x/y=70/30$



$x/y=60/40$

【0125】前記油性ポリマーの分子量 (Mw) としては、通常1000~200000であり、2000~50000が好ましい。前記分子量が、1000未満であると、安定な着色微粒子分散物を得るのが難しくなる傾向にあり、20000を超えると、有機溶媒への溶解性が悪くなったり、有機溶媒溶液の粘度が増加して分散し難くなる傾向にある。

【0126】次に、前記着色微粒子分散物の調製について説明する。前記着色微粒子分散物は、前記油性染料と前記油性ポリマーとを水系媒体（少なくとも水を含む液）中に、着色微粒子の形で分散させることにより製造することができる。例えば、予め前記油性ポリマーのラテックスを調製し、これに前記油性染料を含浸させる方法、あるいは共乳化分散法、などが挙げられる。これらの中でも、前記共乳化分散法が好ましい。前記共乳化分散法としては、前記油性ポリマーと前記油性染料とを含む有機溶媒に水を添加すること、及

び、水中に該有機溶媒を添加すること、のいずれかによって該有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法がより好ましい。

【0127】なお、前記ラテックスとは、水に不溶な前記油性ポリマーが微細な粒子として水系媒体中に分散したものを意味する。前記分散の状態としては、前記油性ポリマーが前記水系媒体中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、前記油性ポリマーが分子中に部分的に親水的な構造を持ち、分子鎖自身が分子状分散したもの、などのいずれであってもよい。

【0128】ここで、予め前記ポリマーラテックスを調製し、これに前記油性染料を含浸させる方法について説明する。この方法の第一の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶媒に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマーラテックスを混合して着色微粒

子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第二の例としては、ポリマーラテックスを調製する第一の工程と、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記ポリマーラテックスと前記染料微粒子分散液とを混合し着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例としては、特開昭55-139471号公報に記載されている方法が挙げられる。

【0129】ここで、前記乳化分散法について説明する。この方法の第一の例は、有機溶媒に前記油性染料と油性ポリマーを溶解した溶液を調製する第一の工程と、ポリマーと染料を含む該有機溶剤溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第二の工程とを含む。この方法の第二の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料溶液と前記ポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第三の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製しこの染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散物を調製する第一の工程と、有機溶剤に油性ポリマーを溶解しポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液と少なくとも水を含む液とを混合してポリマー微粒子分散液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ポリマー微粒子分散液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第四の例は、有機溶剤に前記油性染料を溶解した染料溶液を調製し、この染料溶液と少なくとも水を含む液とを混合して染料微粒子分散液を調製する第一の工程と、有機溶剤に油性ポリマーを溶解したポリマー溶液を調製する第二の工程と、前記染料微粒子分散液と前記ポリマー溶液とを混合して着色微粒子分散物を調製する第三の工程とを含む。この方法の第五の例は、前記油性染料と油性ポリマーに対して、少なくとも水を含む液とを混合して、直接、着色微粒子分散物を調製する工程を含む。

【0130】前記油性ポリマーの前記着色微粒子分散物における使用量としては、前記油性染料100質量部に対し、10～1000質量部が好ましく、50～600質量部がより好ましい。前記ポリマーの使用量が、10質量部未満であると、微細で安定な分散が難しくなる傾向にあり、1000質量部を超えると、着色微粒子分散物中の油性染料の割合が少なくなり、着色微粒子分散液を水系インクとして使用した場合に配合設計上余裕がなくなる傾向にある。

【0131】前記着色微粒子分散物を製造する際に用いる有機溶剤としては、特に制限はなく、前記油性染料や前記油性ポリマーの溶解性に基づき、適宜選択する

ことができる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、tert-ブタノール等のアルコール系溶剤、クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール系溶剤、などが挙げられる。前記有機溶剤は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよく、水との混合溶剤であってもよい。

【0132】前記有機溶剤の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば、特に制限はないが、前記油性ポリマー100質量部に対し、10～2000質量部が好ましく、100～1000質量部がより好ましい。前記有機溶剤の使用量が、10質量部以下であると、着色微粒子の微細で安定な分散が困難となる傾向にあり、2000質量部を超えると、前記有機溶媒を除去するための脱溶媒と濃縮の工程は必須かつ煩雑となり、配合設計上余裕がなくなる傾向がある。

【0133】前記有機溶剤は、該有機溶剤の水に対する溶解度が10%以下である場合、あるいは該有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、着色微粒子分散物の安定性の点から除去されるのが好ましい。前記有機溶剤の除去は、常圧～減圧条件において10℃～100℃で行うことができ、常圧条件において40℃～100℃、あるいは減圧条件下において10℃～50℃で行うのが、好ましい。

【0134】前記着色微粒子分散物は、目的に応じて適宜選択した添加剤を含んでもよい。前記添加剤としては、例えば、中和剤、分散剤、分散安定剤、あるいは後述の高沸点有機溶媒、などが挙げられる。

【0135】前記中和剤としては、前記の油性ポリマーが未中和の解離性基を有する場合に、該着色微粒子分散液のpH調節、自己乳化性調節、分散安定性の付与などの点で使用することができる。前記中和剤は、分散液を調製する前にポリマーとして取り出す時点で添加してもよいし、分散を行ういずれかの工程、若しくは分散終了後に添加してもよい。前記中和剤としては、アニオン性解離性基に対しては、有機塩基（例えば、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等）、無機アルカリ（アルカリ金属の水酸化物では、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等、炭酸塩では、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニアなどが挙げられる。また、カチオン性解離性基に対しては、有機酸（例えば、シュウ酸、ギ

酸、酢酸、メタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等)、無機酸(例えば、塩酸、リン酸、硫酸)など挙げられる。前記中和剤は、着色微粒子分散物における分散安定性を向上させる観点からは、pH4.5~10.0となるよう添加するのが好ましく、pH6.0~10.0となるよう添加するのがより好ましい。

【0136】前記分散剤及び前記分散安定剤は、前記ポリマーラテックス、前記油性ポリマー溶液、染料溶液、少なくとも水を含む溶液等のいずれに添加してもよく、油性ポリマー及び／又は染料微粒子分散液を調製する前工程の油性ポリマー、染料溶液、水を含む溶液、に添加するのが好ましい。前記分散剤及び前記分散安定剤としては、カチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、水溶性又は水分散性の低分子化合物、オリゴマー、などが挙げられる。前記分散剤及び前記分散安定剤の添加量としては、油性染料と油性ポリマーの合計の0~100質量%が好ましく、0~20質量%がより好ましい。

【0137】前記高沸点有機溶媒は、前記油性染料の1~1000質量%、好ましくは10~400質量%が好ましい。前記高沸点有機溶媒は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0138】前記着色微粒子の着色微粒子分散物における含有量としては、1~45質量%が好ましく、2~30質量%がより好ましい。前記含有量は、希釈、蒸発、限外濾過等により、適宜調整することができる。前記着色微粒子の平均粒径としては、1~500nmが好ましく、3~300nmがより好ましい。粒径分布に関しては、特に制限がないが、広く粒径分布を持つものでも、単分散の粒径分布を持つものでもよい。粒径及び粒径分布は、遠心分離、濾過等の手段により調整することができる。

【0139】<染料分散物>前記染料分散物は、高沸点有機溶媒に溶解した前記油性染料を、水性媒体中に分散してなる。前記高沸点有機溶媒の沸点としては、150℃以上であることが必要であり、170℃以上が好ましい。前記高沸点有機溶媒の誘電率としては、3~12であることが必要であり、4~10が好ましい。ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

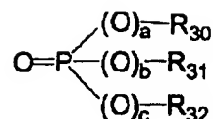
【0140】前記高沸点有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、米国特許第2,322,027号等に記載の化合物が挙げられ、リン酸エステル類、脂肪酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、フェノール類、アミド系類の高沸点有機溶媒が好ましい。

【0141】前記高沸点有機溶媒としては、下記式〔S-1〕から〔S-9〕で表される化合物が特に好ましい。

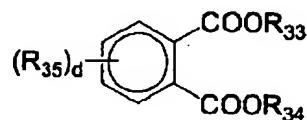
【0142】

【化16】

式〔S-1〕



式〔S-2〕



式〔S-3〕



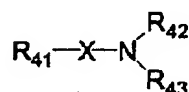
式〔S-4〕



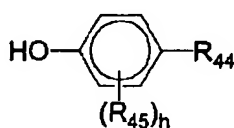
式〔S-5〕



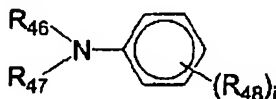
式〔S-6〕



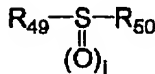
式〔S-7〕



式〔S-8〕



式〔S-9〕



【0143】前記式〔S-1〕において、R³⁰、R³¹及びR³²は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。また、a、b及びcは、各々独立に、0又は1を表す。

【0144】前記式〔S-2〕において、R³³及びR³⁴は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。R³⁵は、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表す。

す。dは、0～3の整数を表す。dが複数のとき、複数のR³⁵は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0145】前記式〔S-3〕において、Arは、アリール基を表す。eは、1～6の整数を表す。R³⁶は、e価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0146】前記式〔S-4〕において、R³⁷は、脂肪族基を表す。fは、1～6の整数を表す。R³⁸は、f価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0147】前記式〔S-5〕において、gは、2～6の整数を表す。R³⁹は、g価の炭化水素基（ただしアリール基を除く）を表す。R⁴⁰は、脂肪族基又はアリール基を表す。

【0148】前記式〔S-6〕において、R⁴¹、R⁴²及びR⁴³は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。Xは、-CO-又はSO₂-を表す。R⁴¹とR⁴²と、又は、R⁴²とR⁴³とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0149】前記式〔S-7〕において、R⁴⁴は、脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。R⁴⁵は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。hは、0～3の整数を表す。hが複数のとき、複数のR⁴⁶は同じであってもよいし、異なってもよい。

【0150】前記式〔S-8〕において、R⁴⁶及びR⁴⁷は、各々独立に、脂肪族基又はアリール基を表す。R⁴⁸は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。iは、0～4の整数を表す。iが複数のとき、複数のR⁴⁸は、同じであってもよいし、異なってもよい。

【0151】前記式〔S-9〕において、R⁴⁹及びR⁵⁰は、脂肪族基又はアリール基を表す。jは、1又は2を表す。

【0152】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、R³⁰～R³⁵、R³⁷、R⁴⁰～R⁵⁰が脂肪族基又は脂肪族基を含む基であるとき、該脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいてもよく、置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基等が挙げられる。

【0153】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、R³⁰～R³⁵、R³⁷、R⁴⁰～R⁵⁰が環状脂肪族基、即ちシクロアルキル基であるか、又はシクロアルキル基を含む基であるとき、該シクロアルキル基は、3～8員の環内に不飽和結合を含んでもよく、また置換基や架橋基を有

していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、脂肪族基、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基等が挙げられ、該架橋基の例としては、メチレン基、エチレン基、イソプロピリデン基等が挙げられる。

【0154】前記式〔S-1〕～〔S-9〕において、R³⁰～R³⁵、R³⁷、R⁴⁰～R⁵⁰がアリール基又はアリール基を含む基であるとき、該アリール基は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0155】前記式〔S-3〕、前記式〔S-4〕及び前記式〔S-5〕において、R³⁶、R³⁸又はR³⁹が炭化水素基であるとき、該炭化水素基は、環状構造（例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環）や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。該置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基、等が挙げられる。

【0156】次に、本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について説明する。

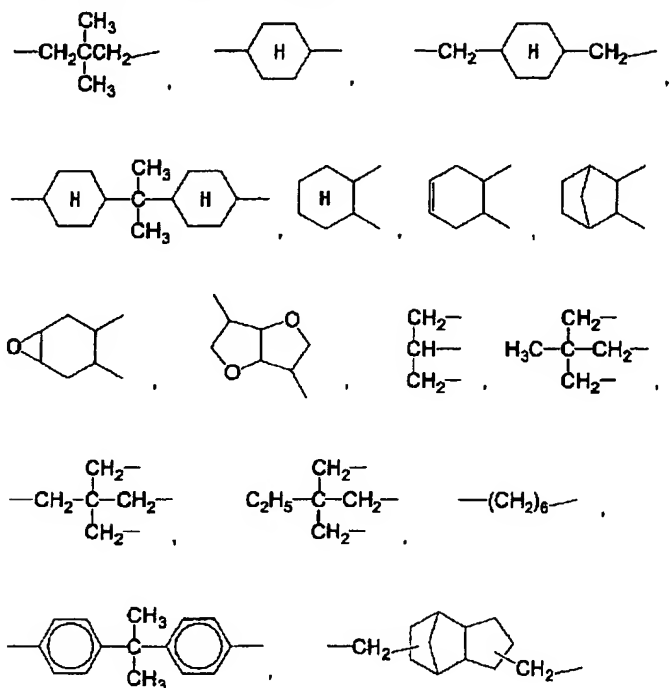
【0157】前記式〔S-1〕において、R³⁰、R³¹及びR³²は、炭素原子数（以下C数と略す）3～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えばn-ブチル基、2-エチルヘキシル基、3, 3, 5-トリメチルヘキシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、ベンジル基、オレイル基、2-クロロエチル基、2, 3-ジクロロプロピル基、2-ブトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-t-ブチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えばフェニル基、クレジル基、p-ノニルフェニル基、キシクル基、クメニル基、p-メトキシフェニル基、p-メトキシカルボニルフェニル基）である。a、b及びcは、各々独立に、0又は1であり、好ましくは総て1である。

【0158】前記式〔S-2〕において、R³³及びR³⁴は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基（例えば前記R³⁰について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2-エチル-1-メチルヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-エチル-1, 5-ジメチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基）又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記R³⁰について挙げたアリール基、4-t-ブチルフェニル基、4-t-オクチルフェニル基、1, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 4, -ジ-t-ブチルフェニル基、2, 4, -ジ-t-ペンチルフェニル基）である。R³⁵は、ハロゲン原子（好ましくはCl）、C数1～18のアルキル基

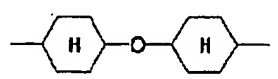
51

(例えばメチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ドデシル基)、C数1~18のアルコキシ基(例えばメトキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、ベンジルオキシ基)、C数6~18のアリールオキシ基(例えばフェノキシ基、*p*-トリルオキシ基、4-メトキシフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基)又はC数2~19のアルコシカルボニル基(例えばメトシカルボニル基、*n*-ブトシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基)又はC数6~25のアリールオキシカルボニル基である。dは、0又は1である。

【0159】前記式〔S-3〕において、Arは、C数*



【0161】又は、e 価の炭素原子数4~24 (好ましくは4~18) のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ※



【0163】前記式〔S-4〕において、R³⁷は、C数3~24 (好ましくは3~17) の脂肪族基(例えば*n*-プロピル基、1-ヒドロキシエチル基、1-エチルペンチル基、*n*-ウンデシル基、ペンタデシル基、8、9-エポキシヘプタデシル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基)であり、f は、1~4 (好ましくは1~3) の整数であり、R³⁸は、f 価のC数2~24 (好ましくは2~18) の炭化水素基又はc 価の炭素原子数4~24 (好ましくは4

52

*6~24 (好ましくは6~18) のアリール基(例えばフェニル基、4-クロロフェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、4-*n*-ブトキシフェニル基、1,3,5-トリメチルフェニル基)であり、bは1~4 (好ましくは1~3) の整数であり、R³⁶は、e 価のC数2~24 (好ましくは2~18) の炭化水素基〔例えば前記R³³について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、更に以下の基、

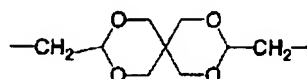
【0160】

【化17】

※ CH_2CH_2- 、更に以下の基が挙げられる。

【0162】

【化18】

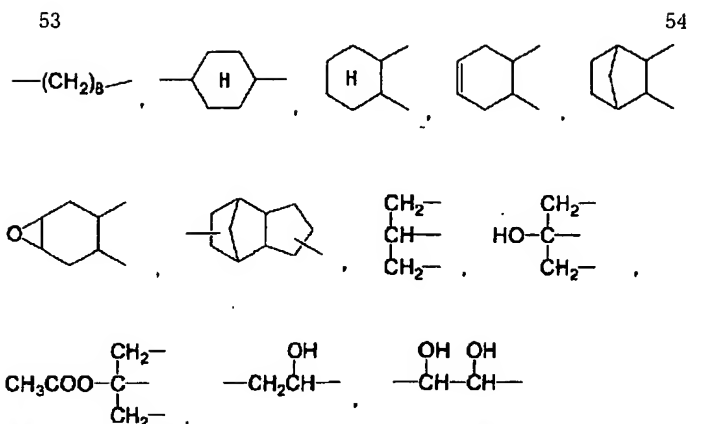


~18) のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基(例えば前記R³⁶について挙げた基)である。

【0164】前記式〔S-5〕において、gは、2~4 (好ましくは2又は3) であり、R³⁹は、g 価の炭化水素基〔例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、更に以下の基が挙げられる。

【0165】

【化19】



【0166】 R^{40} は、C数4～24（好ましくは4～18）の脂肪族基又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば、前記 R^{33} について挙げた脂肪族基、アリール基）である。

【0167】前記式〔S-6〕において、 R^{41} は、C数3～20の脂肪族基〔例えば、*n*-プロピル基、1-エチルペンチル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ペンタデシル基、2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシメチル基、4-*t*-オクチルフェノキシメチル基、3-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル基、1-(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノキシ)プロピル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル〕又はC数6～24（好ましくは6～18）のアリール基（例えば前記Arについて挙げたアリール基）である。 R^{42} 及び R^{43} は、C数3～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばイソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ドデシル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基）又はC数6～18（好ましくは6～15）のアリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基、*p*-トリル基）である。 R^{42} と R^{43} とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、 R^{41} と R^{42} とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。Xは、-CO-又はS₂を表し、-CO-が好ましい。

【0168】前記式〔S-7〕において、 R^{44} は、C数3～24（好ましくは3～18）の脂肪族基（例えばイソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基、*t*-オクチル基、2-ブチル基、2-ヘキシル基、2-オクチル基、2-ドデシル基、2-ヘキサデシル基、*t*-ペンタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）、C数5～24（好ましくは5～17）のアルコキシカルボニル基（例えば*n*-ブトキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ドデシルオキシカルボニル基）C数3～24（好ましくは3～18）のアルキルスルホニル基（例えば*n*-ブチルスルホニル基、*n*-ドデシルスルホニル基）、C数6～30（好ましくは6～24）のアリールスルホニル基（例えば*p*-トリルスルホニル基、*p*-ドデシルフェニルスルホニル基、*p*-ヘキサデシルオキシフェニルスル

ホニル基）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル基、*p*-トリル基）又はシアノ基である。

【0169】 R^{45} は、ハロゲン原子（好ましくはC1）、C数3～24（好ましくは3～18）のアルキル基（例えば前記 R^{44} について挙げたアルキル基）、C数5～17のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基）、C数6～32（好ましくは6～24）のアリール基（例えばフェニル基、*p*-トリル基）C数1～24（好ましくは1～18）のアルコキシ基（例えばメトキシ基、*n*-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基）又はC数6～32（好ましくは6～24）のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基、*p*-*t*-ブチルフェノキシ基、*p*-*t*-オクチルフェノキシ基、*m*-ペンタデシルフェノキシ基、*p*-ドデシルオキシフェノキシ基）であり、*h*は、1～2の整数である。

【0170】前記式〔S-8〕において、 R^{46} 及び R^{47} は、前記 R^{42} 及び R^{43} と同じであり、 R^{48} は前記 R^{45} と同じである。

【0171】前記式〔S-9〕において、 R^{49} 及び R^{50} は、前記 R^{30} 、 R^{31} 及び R^{32} と同じである。*j*は1又は2を表し、1が好ましい。

【0172】以下に、前記高沸点有機溶媒の具体例（前記〔S-1〕で表される化合物としてのS-1～23、前記〔S-2〕で表される化合物としてのS-24～39、前記〔S-3〕で表される化合物としてのS-40～44、前記〔S-4〕で表される化合物としてのS-45～50、前記〔S-5〕で表される化合物としてのS-51～58、前記〔S-6〕で表される化合物としてのS-59～67、前記〔S-7〕で表される化合物としてのS-68～75、前記〔S-8〕で表される化合物としてのS-76～79、及び、前記〔S-9〕で表される化合物としてのS-80～81を示す。

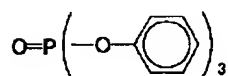
【0173】

【化20】

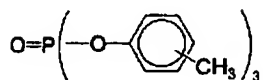
55

式〔S-1〕で表される化合物

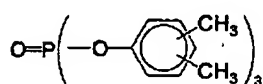
S-1



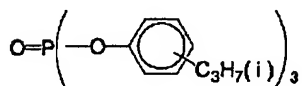
S-2



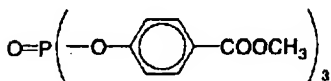
S-3



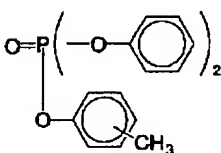
S-4



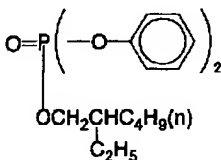
S-5



S-6



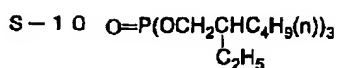
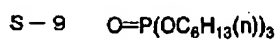
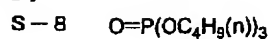
S-7



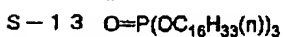
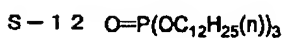
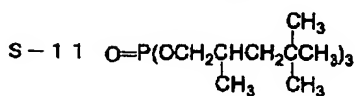
【0174】

56

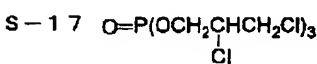
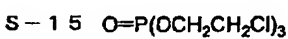
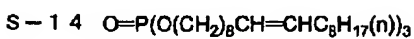
【化21】



10



20

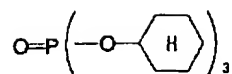


30 【0175】

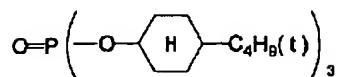
【化22】

57

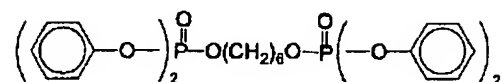
S-18



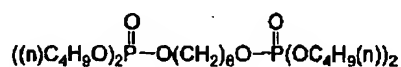
S-19



S-20



S-21



S-22 $((n)\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$

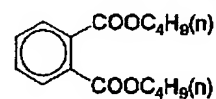
S-23 $(n)\text{C}_8\text{H}_{17}\text{---P}(=\text{O})(\text{OC}_8\text{H}_{17}(n))_2$

【0176】

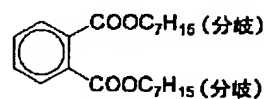
【化23】

式【S-2】で表される化合物

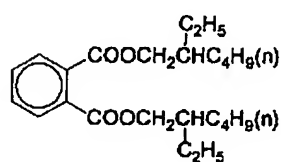
S-24



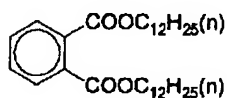
S-25



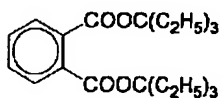
S-26



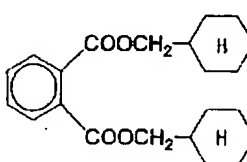
S-27



S-28



S-29



30

40

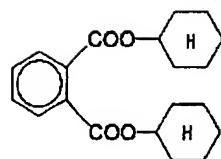
50

59

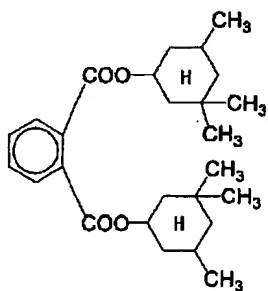
【0177】

【化24】

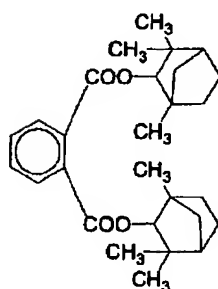
S-30



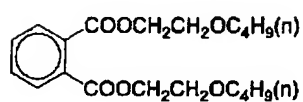
S-31



S-32



S-33

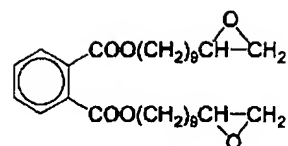


【0178】

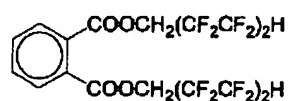
【化25】

60

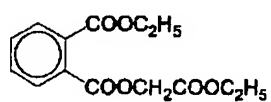
S-34



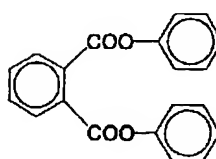
S-35



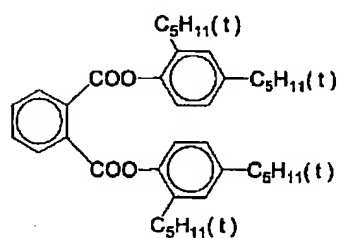
S-36



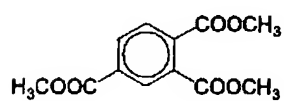
S-37



S-38



S-39



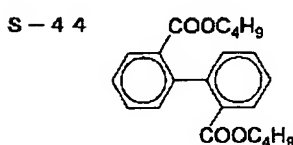
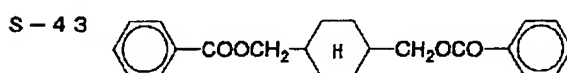
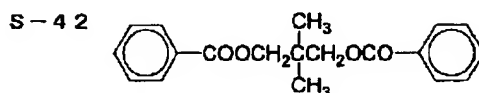
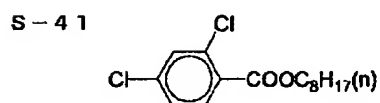
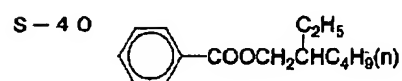
【0179】

【化26】

61

62

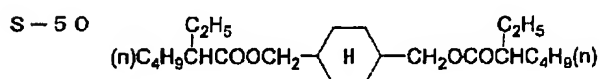
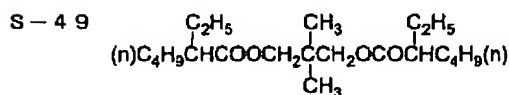
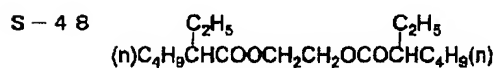
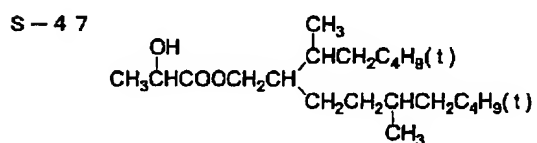
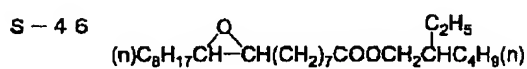
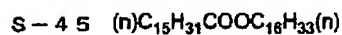
式〔S-3〕で表される化合物



【0180】

* * 【化27】

式〔S-4〕で表される化合物

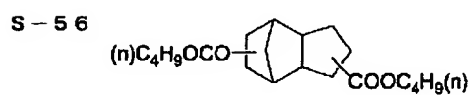
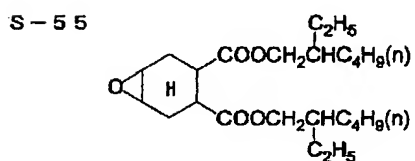
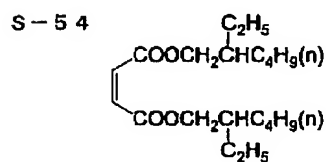
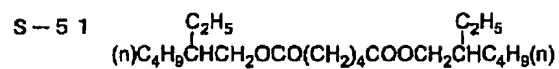


【0181】

【化28】

63

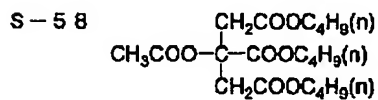
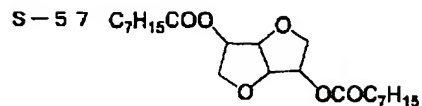
式〔S-5〕で表される化合物



【0182】

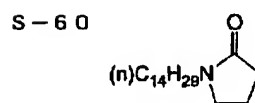
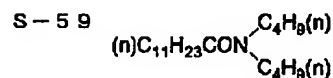
【化29】

64

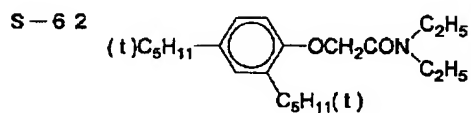
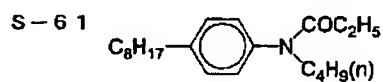


10

式〔S-6〕で表される化合物



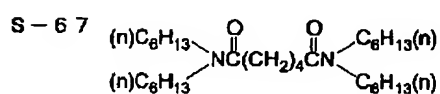
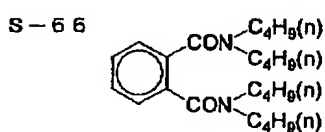
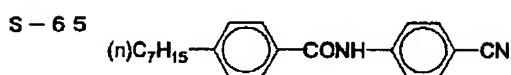
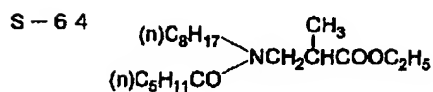
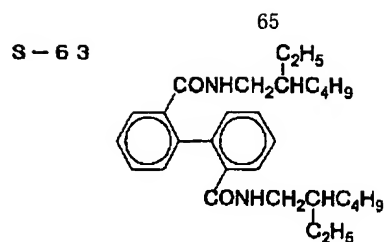
20



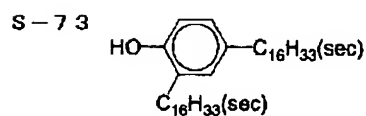
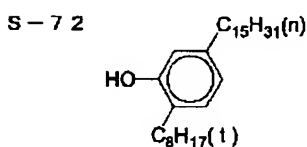
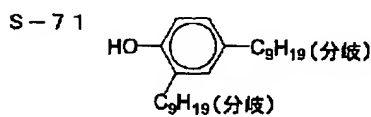
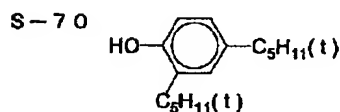
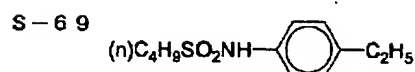
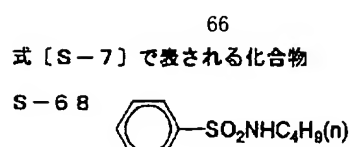
【0183】

【化30】

30



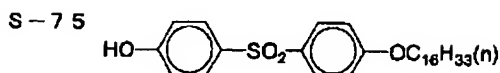
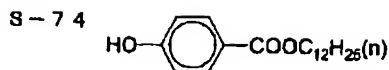
【0184】
【化31】



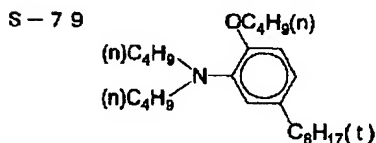
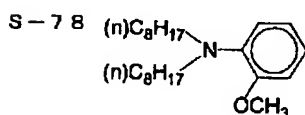
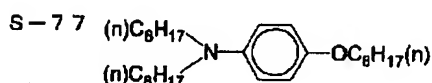
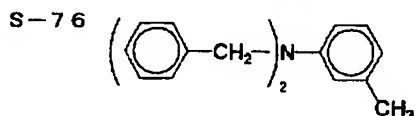
【0185】

30 【化32】

67



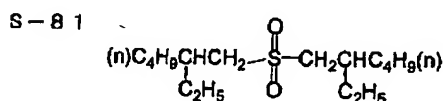
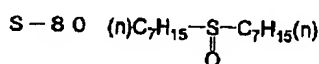
式(S-8)で表される化合物



【0186】

【化33】

式(S-9)で表される化合物



【0187】これらの高沸点有機溶媒は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレートとの併用、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケートとの併用、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)との併用、などが挙げられる。

【0188】前記高沸点有機溶媒の前記以外の化合物の例としては、及び/又は、これら高沸点有機溶媒の合成方法としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271

68

号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0189】本発明においては、前記高沸点有機溶媒と共に低沸点有機溶媒を併用することができる。該低沸点有機溶媒は、常圧で沸点150℃以下(通常、約30℃以上)の有機溶媒であり、例えば、エステル類(例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート)、アルコール類(例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール)、ケトン類(例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン)、アミド類(例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン)、エーテル類(例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン)等が好適に挙げられる。

【0190】前記乳化分散は、前記高沸点有機溶媒に、場合によっては前記高沸点有機溶媒と前記低沸点有機溶媒との混合溶媒に、前記油性染料を溶かした油相を、前記水系媒体による水相中に分散し、該油相の微少油滴(前記分散粒子)を形成することにより行われる。前記油相の微少油滴(前記分散粒子)の形成には、前記水相中に前記油相を添加する方法が一般的であるが、前記油相中に前記水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0191】前記乳化分散の際、前記水相及び前記油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、

染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0192】前記界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤、また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)、また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシド等のアミノオキシド型の両性界面活性剤、また、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載のものも好適に挙げられる。

【0193】本発明においては、これらの界面活性剤と共に、乳化直後の安定化を図る目的で水溶性ポリマーを添加することができる。前記水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体、また、多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマー、などが好適に挙げられる。

【0194】前記乳化分散により、前記油性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのは、その粒子サイズのコントロールである。インクジェット記録方法により画像を形成した際の色純度や濃度を高めるには、前記染料分散物における分散粒子の平均粒子サイズを小さくすることが必須であり、体積平均粒子サイズで100nm以下が好ましく、1~50nmがより好ましい。

【0195】また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによって、インクジェット用インクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクジェット用インクにした時にインク1μl中において、5μm以上の粒子を10個以下、1μm以上の粒子を1000個以下に抑えることが好ましい。

【0196】これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は、乳化分散直後に行ってもよ

いし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。前記染料分散液における分散粒子の平均粒子サイズを小さくし、かつ粗大粒子をなくす有効な手段として、機械的攪拌を行う乳化分散装置を好適に用いることができる。

【0197】前記乳化分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、本発明においては、高圧乳化分散装置が好ましく、その中でも、高圧ホモジナイザーを特に好ましい。

【0198】前記高圧ホモジナイザーは、US-453, 3254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(A. P. V GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等が挙げられる。

【0199】また、近年になってUS-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化分散装置の例として、DeBEE2000(BE E INTERNATIONAL LTD.)が挙げられる。

【0200】前記高圧乳化分散装置を用いて乳化分散する際の圧力としては、50MPa以上(500bar以上)が好ましく、60MPa以上(600bar以上)がより好ましく、180MPa以上(1800bar以上)が更に好ましい。本発明においては、前記乳化分散の際、例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのが特に好ましい。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクジェット用インクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させるのも好ましい。

【0201】前記乳化分散の際、前記高沸点有機溶媒に加えて前記低沸点有機溶媒を含む場合、前記乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から、前記低沸点溶媒を実質的に除去するのが好ましい。前記低沸点溶媒を実質的に除去する方法としては、該低沸点有機溶媒の種類に応じて各種の公知の方法、例えば、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等を採用することができる。前記低沸点有機溶剤の除去工程は、乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

【0202】本発明の着色組成物は、各種分野に使用することができ、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等のインク組成物として好適に使用する

ことができ、以下に説明する本発明のインクジェット用インクに、特に好適に使用することができる。

【0203】(インクジェット用インク)本発明のインクジェット用インクは、前記本発明の着色組成物を含んでなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。前記その他の成分としては、例えば、乾燥防止剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられる。

【0204】前記乾燥防止剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該乾燥防止剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 3-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体等が挙げらる。これらの内グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してよい。これらの乾燥防止剤は、インク中に10~50質量部含有することが好ましい。

【0205】前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として掲げたノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に、10~30質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない範囲で添加される。

【0206】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-1944

83号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【0207】前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。前記有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などが挙げられる。前記金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、リサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【0208】前記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~1.00質量%使用するのが好ましい。

【0209】前記pH調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【0210】前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。

【0211】前記分散剤及び前記分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、などが好適に挙げられる。前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるれ

10

20

30

40

50

るキレート剤等が挙げられる。

【0212】なお、インクジェット用インクのpHとしては、保存安定性の向上の点で、6～10が好ましく、7～10がより好ましい。前記インクジェット用インクの表面張力としては、20～60mN/mが好ましく、25～45mN/mがより好ましい。前記インクジェット用インクの粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。本発明のインクジェット用インクは、以下の本発明のインクジェット記録方法に好適に用いられる。

【0213】（インクジェット記録方法）本発明のインクジェット記録方法においては、前記本発明のインクジェット用インクを用いて受像材料に記録を行う。なお、その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて、適宜選択することができる。

【0214】—受像材料—

前記受像材料としては、特に制限はなく、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば、特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器、等が挙げられる。

【0215】本発明においては、前記受像材料の中でも、受像層を支持体上に有してなる記録紙及び記録フィルムが特に好ましい。

【0216】前記支持体としては、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能であり、また、これらの外、合成紙、プラスチックフィルムシートなどであってもよい。前記支持体の厚みとしては、10～250μm程度であり、その坪量としては、10～250g/m²が好ましい。

【0217】前記支持体には、そのまま前記受像層を設けてもよいし、バックコート層を更に設けてもよく、また、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、前記受像層及びバックコート層を設けてもよい。前記支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0218】前記支持体の中でも、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレ

ンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー等）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム）を添加することが好ましい。

【0219】前記受像層は、前記支持体上に設けられ、顔料や水性バインダーが含有される。前記顔料としては、白色顔料が好ましく、該白色顔料としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料、等が好適に挙げられる。これらの白色顔料の中でも、無機顔料が好ましく、多孔性無機顔料がより好ましく、細孔面積の大きな合成非晶質シリカ等が、特に好ましい。前記合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが好ましい。

【0220】前記水性バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが、前記顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好ましい。

【0221】前記受像層は、前記顔料及び前記水性バインダーの外に、媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0222】前記媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。前記ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同31480

61号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される

【0223】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、カチオン樹脂が特に好適に挙げられる。前記カチオン樹脂としては、例えば、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらの中でも、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが特に好ましい。これらのカチオン樹脂の含有量としては、前記受像層の全固形分に対し1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0224】前記耐光性向上剤としては、例えば、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中でも、硫酸亜鉛が特に好ましい。

【0225】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。前記界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。前記界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。前記有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。前記有機フルオロ化合物としては、例えば、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。前記有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0226】前記その他の添加剤としては、例えば、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤、等が挙げられる。なお、前記受像層は、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

【0227】前記受像層の厚みとしては、10~50 μm が好ましく、20~40 μm がより好ましい。

【0228】前記受像材料には、バックコート層を設けることもでき、該バックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の添加剤、が挙げられる。

【0229】前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カル

シウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0230】前記バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

【0231】前記バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤、等が挙げられる。

【0232】前記受像材料における構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。前記ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。前記ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを、媒染剤を含む層に添加すると、該層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスを前記バックコート層に添加すると、該層のカールを防止できる。

【0233】インクジェット記録方式には、特に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式、等のいずれであってもよい。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式、が含まれる。

【0234】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明

はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下において「部」及び「%」は、特に断りがない限り、「質量部」及び「質量%」を表す。

【0235】(実施例1)

<製造例1(着色微粒子分散物(B-1)の調製)>イソプロピルアルコール4部、tert-ブタノール6部、油性ポリマー(PA-14(酸含量2.07mmol/g))1.2部、及び油性染料(D-2)0.8部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分15%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物(B-1)とする。

【0236】<製造例2(着色微粒子分散物(B-2)の調製)>酢酸エチル3部、シクロヘキサノン0.5部、油性ポリマー(PA-19(酸含量0.69mmol/g))1.4部、油性染料(D-2)0.6部の混合液を調製した。一方、前記油性ポリマーの酸が中和される量の2mol/L水酸化ナトリウムと水15部、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム0.2部の混合液を調製した。前記2種の混合液を合わせ、ホモジナイザーにて混合乳化した後、減圧下40℃で濃縮し、固形分20%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物(B-2)とする。

【0237】<製造例3~10(着色微粒子分散物(B-3~B-10)の調製)>製造例1の類似の方法によ

り、着色微粒子分散物(B-3~B-8)を、製造例2の類似の方法により、着色微粒子分散物(B-9~B-10)を、それぞれ調製した。

【0238】<製造例11(着色微粒子分散物(B-11)の調製)>イソプロピルアルコール4部、tert-ブタノール6部、油性ポリマー(PA-19(酸含量0.69mmol/g))1.2部、油性染料(D-2)0.5部及び例示高沸点有機溶媒(S-2)0.3部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分24%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物(B-11)とする。

【0239】<製造例12(着色微粒子分散物(B-12)の調製)>イソプロピルアルコール4部、tert-ブタノール6部、油性ポリマー(PC-10(酸含量0.08mmol/g))1.2部、油性染料(D-2)0.4部及び例示高沸点有機溶媒(S-2)0.2部、(S-24)0.2部の混合液に、2mol/L水酸化ナトリウムを油性ポリマーの酸が中和される量を徐々に加えた後、80℃まで昇温させた後、攪拌しながら、水30部を添加した。この液を減圧下40℃で濃縮し、固形分30%の着色微粒子分散物を調製した。以下、これを着色微粒子分散物(B-12)とする。

【0240】

【表1】

| 分散物 | 油性ポリマー (1) | 分子重 Mn | 酸含量 mmol/g | 色素 (2) | (1):(2) | 固形分 重量% | 粒径 nm |
|------|------------|-----------|---------------|-----------|---------|------------|----------|
| No. | | | | | | | |
| B-1 | PA-14 | 12500 | 2.07 | D-2 | 6:4 | 15 | 44 |
| B-2 | PA-19 | 24000 | 0.69 | D-2 | 7:3 | 20 | 50 |
| B-3 | PA-22 | 23000 | 1.39 | D-1 | 7:3 | 20 | 63 |
| B-4 | PA-26 | 18000 | 1.74 | D-4 | 6:4 | 15 | 47 |
| B-5 | PA-19 | 24000 | 0.69 | D-10 | 6:4 | 15 | 53 |
| B-6 | PA-36 | 52000 | 0.48 | D-11 | 6:4 | 15 | 51 |
| B-7 | PC-10 | 16000 | 0.08 | D-28 | 6:4 | 15 | 47 |
| B-8 | PC-10 | 16000 | 0.08 | D-29 | 7:3 | 20 | 56 |
| B-9 | PA-26 | 18000 | 1.74 | D-4 | 7:3 | 20 | 49 |
| B-10 | PA-26 | 31000 | 1.74 | D-10 | 7:3 | 20 | 43 |
| B-11 | PA-19 | 24000 | 0.69 | D-2 | *1) | 24 | 54 |
| B-12 | PC-10 | 16000 | 0.08 | D-2 | *2) | 30 | 62 |
| B-13 | PA-19 | 24000 | 0.69 | H-2 | 6:4 | 15 | 75 |

*1) (1):(2):(S-2)=12:5:3

*2) (1):(2):(S-2):(S-24)=3:1:0.5:0.5

【0241】なお、表1において、「粒径 (nm)」は、体積平均径 (nm) を表す。(マイクロトラックUPA150; 日機装(株)製で測定した値)。

【0242】<試料1の作製>前記製造例1で調製した着色微粒子分散物 (B-1) 42部に、ジエチレングリコール8部、グリセリン8部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル5部、硫酸ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテルナトリウム0.5部、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム0.5部、及びイオン交換水36部を混合し、0.45μmのフィルターによって濾過し、水性のインクジェット用インクを作製した。

【0243】<試料2~12の作製>前記試料1の作製において、前記着色微粒子分散物 (B-1) を、前記製造例2~12で調製した着色微粒子分散物に代えた以外は、前記試料1と同様にインクジェット用インクを作製した。

【0244】<試料13の作製>油性染料 (D-2) 6.66g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8.32gを例示高沸点有機溶媒 (S-4) 7.99g、油性ポリマー (PA-19 (酸含量0.69mmol/g)) 20.0g、及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。溶解させる途中で油性ポリマーの酸

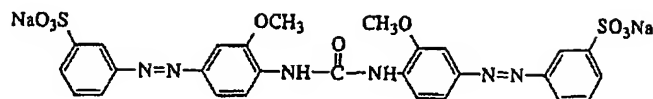
が中和される量の2mol/l水酸化ナトリウムを徐々に添加した。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次に、この粗粒分散物をマイクロフルイダイザー (MICROFLUIDEX INC) にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行なった。更に出来上がった乳化物を、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気なくなるまで脱溶媒を行なった。こうして得られた油性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465 (Air Products & Chemicals 社) 7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

【0245】<比較試料1の作製>下記比較色素 (H-1) 6部に、ジエチレングリコール10部、グリセリン8部、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル10部、ジエタノールアミン1部、及び、イオン交換水65部を混合し、0.2μmのフィルターによって濾過しインクジェット用インクを作製した。

【0246】<比較試料2の作製>下記油性染料 (H-2) を用いて、製造例1の類似の方法で着色微粒子分散物 (B-13) を製造した。次に、前記試料1の作製において、前記着色微粒子分散物 (B-1) を (B-1

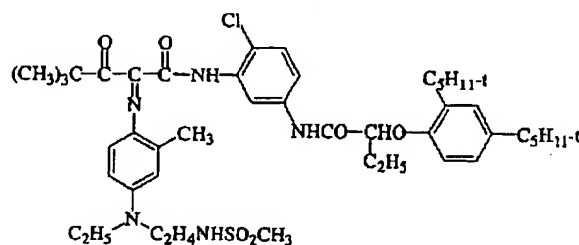
3) に代えた以外は、前記試料 1 の作製と同様に、インクジェット用インクを作製した。

H-1



(C. I. Direct Yellow 120)

H-2 (特開平11-286637号明細書の例示化合物Y-2)



【0248】＜画像記録及び評価＞各実施例及び比較例で得られたインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表2に示した。なお、表2において、「色調」、「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター（EPSON（株）製；PM-700C）でフォト光沢紙（富士写真フイルム（株）製；インクジェットペーパー、フォトグレード）に画像を記録した後で評価したものである。

【0249】－色調－

記録した画像を観察し、A（良好）、B（不良）として、二段階で評価した。

【0250】－紙依存性－

前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA（良好）、両画像間の差が大きい場合をB（不良）として、二段階で評価した。

【0251】－耐水性－

前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものをCとして、三段階で評価した。

【0252】－耐光性－

前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター（アトラスC. I 65）を用いて、キセノン光（85000lx）を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計（X-Rite310TR）を用いて測定し、色素残存率として評価した。なお、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも、色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0253】

【表2】

| No. | 着色微粒子 分散物 | 色調 | 紙依存 性 | 耐水性 | 耐光性 | 備考 |
|-------|--------------|----|----------|-----|-----|-----|
| 試料1 | B-1 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料2 | B-2 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料3 | B-3 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料4 | B-4 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料5 | B-5 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料6 | B-6 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料7 | B-7 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料8 | B-8 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料9 | B-9 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料10 | B-10 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料11 | B-11 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料12 | B-12 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料13 | — | A | A | A | A | 本発明 |
| 比較試料1 | — | A | B | B | B | 比較例 |
| 比較試料2 | B-13 | B | B | B | B | 比較例 |

【0254】表2から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは、粒径が小さく、印字適性に優れ、発色性・色調に優れ、紙依存性がなく、耐水性、耐光性に優れていた。

【0255】（実施例2）

<試料101の作製>油溶性染料（D-2）6.66g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム8.32gを、例示高沸点有機溶媒（s-2）5.0g、例示高沸点有機溶媒（s-11）8.3g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで撹拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて600barの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物を、ロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465（Air

Products & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

【0256】<試料102～107の作製>試料101の油溶性染料（D-2）を表3の油溶性染料に変更した以外は、試料101と同様に作製した。

【0257】<比較試料108の作製>試料101の油溶性染料（D-2）を前記化合物（H-2）に変更した以外は、試料101と同様に作製した。

【0258】こうして得られた試料101～試料108の乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装株式会社）を用いて測定した。この結果を表3に示した。

【0259】次に、本発明のインク試料101～107、比較試料108、並びにEPSON PM-700C用イエローインク（EPSON（株）製）について、実施例1と同様に評価を行った。その結果を表3に示した。

【0260】

【表3】

| 試料番号 | 油性染料 | 粒径(μm) | 色調 | 紙依存性 | 耐水性 | 耐光性 | 備考 |
|------------|------|--------|----|------|-----|-----|-----|
| EPSON イエロー | — | — | A | B | B | B | 比較例 |
| 試料 101 | D-2 | 53 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料 102 | D-1 | 49 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料 103 | D-4 | 68 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料 104 | D-10 | 42 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料 105 | D-11 | 68 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料 106 | D-28 | 51 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料 107 | D-29 | 66 | A | A | A | A | 本発明 |
| 試料 108 | H-2 | 86 | B | B | B | B | 比較例 |

【0261】表3から明らかなように、本発明のインクジェット用インクは発色性、色調に優れ、紙依存性が小さく、耐水性及び耐光性に優れるものであった。

【0262】(実施例3) 実施例2で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例2と同様な評価を行ったところ、実施例2と同様な結果が得られた。

【0263】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決し、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字*

した際の発色性・色調に優れ、取扱性、臭気性、安全性、耐水性、耐光性等にも優れ、高記録濃度・高画質を可能とし、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録用インク等に好適な着色組成物、前記着色組成物を含み、サーマル、圧電、電界又は音響インクジェット方式に好適であり、ノズル等を用いて印字等を行った際、該ノズル先端で目詰まりを起こすことがなく、紙依存性がなく、任意に選択した紙に印字した際の発色性・色調に優れ、かつ耐水性、耐光性にも優れるインクジェット用インク、及び、該インクジェット用インクを用い、高品質の記録が可能なインクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC02
2H086 BA53 BA56 BA59 BA60
4J039 AD05 AE04 AE06 AE08 BC40
BE07 BE12 CA06 EA14 EA29
EA35 EA38 EA41 EA42 EA48
GA24